```
DIALOG(R) File 351: Derwent WPI
 (c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.
              **Image available**
WPI Acc No: 2002-725365/ 200279
XRAM Acc No: C02-205498
XRPX Acc No: N02-571981
  Carbon nano tube is obtained by arranging molecules having inorganic
  material atoms coated with protein on substrate, and atoms are
  synthesized by removing the coating
Patent Assignee: MATSUSHITA DENKI SANGYO KK (MATU )
Number of Countries: 001 Number of Patents: 001
Patent Family:
Patent No
              Kind
                     Date
                             Applicat No
                                             Kind
                                                    Date
                                                             Week
JP 2001181842 A
                   20010703 JP 99362265
                                             Α
                                                  19991221 200279 B
Priority Applications (No Type Date): JP 99362265 A 19991221
Patent Details:
Patent No Kind Lan Pq
                         Main IPC
                                     Filing Notes
JP 2001181842 A
                    8 C23C-016/24
Abstract (Basic): JP 2001181842 A
        NOVELTY - Molecules (4) having inorganic material atoms (1) held to
    lumen portion and coated with protein (2) are expansively arranged on
    substrate (6). The atoms on the substrate are synthesized as seeds by
    removing the protein and carbon nano tube is produced.
        USE - Used as carbon nano tube.
        ADVANTAGE - The carbon nano tubes are directly synthesized and
    grown on the substrate, and arranged at high density and high
    precision.
        DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows the manufacture of
    carbon nano tube.
        Inorganic material atoms (1)
        Protein (2)
        Molecules (4)
        Substrate (6)
        pp; 8 DwgNo 1/1
Technology Focus:
        TECHNOLOGY FOCUS - INORGANIC CHEMISTRY - Preferred atoms: The
    inorganic metal atom is iron, iron compound such as iron oxide, nickel,
    nickel compound such as nickel oxide, cobalt or cobalt compound such as
    cobalt oxide.
Title Terms: CARBON; 'NANO; TUBE; OBTAIN; ARRANGE; MOLECULAR; INORGANIC;
  MATERIAL; ATOM; COATING; PROTEIN; SUBSTRATE; ATOM; SYNTHESIS; REMOVE;
Derwent Class: E36; L02; U11; U12; V05
International Patent Class (Main): C23C-016/24
International Patent Class (Additional): C01B-031/02; C23C-016/02;
  H01J-001/304; H01J-009/02
File Segment: CPI; EPI
Manual Codes (CPI/A-N): E05-U02; L02-H04B
Manual Codes (EPI/S-X): U11-C01J6; U12-B03D; V05-M03A1
Chemical Fragment Codes (M3):
  *01* G000 G830 M280 M320 M415 M417 M510 M520 M530 M541 M720 M905 N104
       Q453 R042 RA03UZ-K RA03UZ-P 90002
Ring Index Numbers: ; 90002
Specific Compound Numbers: RA03UZ-K; RA03UZ-P
Key Word Indexing Terms:
  *01* 184601-0-0-0-CL, PRD
```

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号 特開2001-181842 (P2001-181842A)

(43)公開日 平成13年7月3日(2001.7.3)

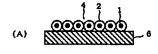
(51) Int.Cl.7	識別記号	ΡΙ	デーマコート*(参考)	
C 2 3 C 16/2	4	C 2 3 C 16/24	4G046	
C01B 31/0	2 101	C 0 1 B 31/02	101F 4K030	
C 2 3 C 16/0	2	C 2 3 C 16/02		
H01J 1/30	04	H 0 1 J 9/02	B	
9/0	2	1/30	F	
		審查請求 未請求	請求項の数7 OL (全8頁)	
(21)出顧番号	特顏平11-362265	(71)出願人 000005821		
		松下電影	器産業株式会社	
(22)出顧日	平成11年12月21日(1999.12.21)	大阪府門真市大字門真1006番地		
		(72)発明者 山下 -	一郎	
	•	大阪府門	門真市大字門真1006番地 松下電器	
		産業株式	式会社内	
		(74)代理人 1000974	145	
		弁理士	岩橋 文雄 (外2名)	
		Fターム(参考) 40046 CA02 CB01 CB09 CC06		
		4K0	30 AA09 BA27 BB11 CA01 CA18	
			DA09 FA10 LA11	
	-			
		İ	•	

(54) 【発明の名称】 カーポンナノチューブ

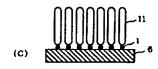
(57)【要約】

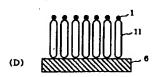
【課題】 基板表面に直接合成・成長され、しかも高密度、高精度で配列されたカーボンナノチューブを提供する。

【解決手段】 内腔を有しその周囲をタンパク質2で覆った分子4であって、前記内腔部に無機材料原子1を保持させた該分子を基板上6に展開配置した後、該タンパク質を除去することによって基板上に残存する前記無機材料原子1を種として合成してなるカーボンナノチューブ13である。タンパク質分子4はウイルス、フェリチンファミリー(フェリチンやアボフェリチン)、Dps Aタンパク質あるいはMrgAタンパク質であり、無機材料原子1は鉄、鉄酸化物等の鉄化合物、ニッケル、ニッケル酸化物等のニッケル化合物、コバルト、コバルト酸化物等のコバルト化合物のいずれかであり、合成方法はCVD法であってもよい。









【特許請求の範囲】

【請求項1】 内腔を有し、その周囲をタンパク質で覆った分子であって、前記内腔部に無機材料原子を保持させた前記分子を基板上に展開配置した後、前記タンパク質を除去することによって基板上に残存する前記無機材料原子を種として合成してなるカーボンナノチューブ。

【請求項2】 タンパク質分子がウイルスであることを 特徴とする請求項1記載のカーボンナノチューブ。

【請求項3】 タンパク質分子がフェリチンファミリー であることを特徴とする請求項1記載のカーボンナノチ ューブ。

【請求項4】 フェリチンファミリーがフェリチンまた はアポフェリチンであることを特徴とする請求項3記載 のカーボンナノチューブ。

【請求項5】 タンパク質分子がDpsAタンパク質またはMrgAタンパク質であることを特徴とする請求項1記載のカーボンナノチューブ。

【請求項6】 無機材料原子が鉄、鉄酸化物、その他の 鉄化合物、ニッケル、ニッケル酸化物、その他のニッケ ル化合物、コバルト、コバルト酸化物、その他のコバル ト化合物のいずれか1種であることを特徴とする請求項 1~5のいずれかに記載のカーボンナノチューブ。

【請求項7】 合成方法がCVD法であることを特徴とする請求項1~6のいずれかに記載のカーボンナノチューブ。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、カーボンナノチューブに関し、特に、基板表面に高密度で、しかも高精度で配列されたカーボンナノチューブに関する。

[0002]

【従来の技術】カーボンナノチューブは、高いアスペクト比を有すると共に、先端の曲率半径が小さいため、電解放出型電子エミッタ(冷陰極装置)における電子放出源の構成材料(冷陰極材料)として適している。

【0003】例えば、多数本を束ねたカーボンナノチューブから、64Vという低いターンオン電圧で、400 μA/cm²と言う高い放出電流密度が得られることが報告されている。

【0004】このように低電圧駆動の大電流電子線放出源としての適用が注目されるカーボンナノチューブは、今日まで、その合成技術や応用技術等に関する提案や報告が幾つかなされている。

【0005】例えば、カーボンナノチューブを冷陰極部材として利用する電界放出型エミッタをフラットパネルディスプレイに適用するためには、カーボンナノチューブをできるだけ配向させ、できれば電極面に垂直に配向することが望ましく、できれば蛍光体に対応して2次元アレイ状に配置することが望ましい。この配列技術に関し、次のような報告や提案がある。

【0006】Walt de Heer et al. によるScience誌268巻 (1995) 845頁では、カーボンナノチューブの懸濁液をセラミックフィルターに流してフィルター表面にカーボンナノチューブを配列させ、これをプラスチックシート上に転写して、該シート上に面垂直または面内に配向したカーボンナノチューブの層を形成する技術を開示している。

٠ŧ٠

【0007】また、特開平10-149760号公報は、電界放出型冷陰極装置における電子エミッタ材としてカーボンナノチューブを使用する技術を開示しており、支持基板上に複数の電子エミッタを形成するにあたり、例えば、アーク放電によってアノード電極の炭素を昇華させ、それをカソード上に析出させて形成したカーボンナノチューブを、塗布・分散等して基板上に倒木が重なり合うようにして配置させることにより各々の電子エミッタを構成する技術を開示している。

【0008】特開平10-12124号公報は、電子エミッタとして使用するカーボンナノチューブを、陽極酸化膜中に規則正しく配設した細孔の中に析出させた金属触媒の作用により成長させる技術を開示している。

【0009】更に、日本画像学会(The Society of Electrophotography of Japan)発行「Pan-Pacific Imaging Conference/Japan Hardcopy '98」(1998年7月15~17日開催)313~316頁は、電界放出型電子エミッタとして機能させるカーボンナノチューブを、電気泳動法により印加電界方向に配列させ、基板上に形成したボリシラン等で構成される保持部材に移動させて固定する技術を開示している。

[0010]

【発明が解決しようとする課題】しかし、以上の報告や 提案はいずれも、カーボンナノチューブを別途作製して おき、これを基板上に配列・固定する技術であって、生 産性は必ずしも良好とは言えないばかりか、基板上に配 向して高密度で、かつ(例えば、蛍光体に対応させた2 次元アレイ状の配置等、所望位置への)高精度での配列 ・固定も必ずしも容易とは言えないし、また電子線放出 源として理想的な基板面への垂直配置についても問題が 多々ある。

【0011】本発明は、基板上に直接合成されるカーボンナノチューブであって、しかもその合成が、カーボンナノチューブの高密度・高精度での配列・固定および基板面への理想的な垂直配置を容易に実現することができるカーボンナノチューブを提供することを目的とする。 【0012】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明のカーボンナノチューブは、内腔部に無機材料原子を保持し、その周囲をタンパク質で覆った分子を、基板上に展開配置した後、タンパク質を除去するこ

とによって基板上に残存する無機材料原子を種として合成してなることを特徴とする。

【0013】また、本発明のカーボンナノチューブは、(1)上記のタンパク質分子が、①ウイルス(例えば、アデノウィルス、ロタウィルス、ポリオウィルス、HK97、CCMV等)、②フェリチンやアポフェリチンのようなフェリチンファミリー、③DpsAタンパク質やMrgAタンパク質(プロテイン・データ・バンク参照)であってもよいし、(2)上記の無機材料原子が鉄、鉄酸化物、その他の鉄化合物、ニッケル、ニッケル酸化物、その他のニッケル化合物、コバルト、コバルト酸化物、その他のコバルト化合物のいずれか1種であってもよく、(3)上記の合成方法がCVD法であってもよい。

[0014]

【発明の実施の形態】本発明では、先ず、内腔部に無機 材料原子を保持しその周囲をタンパク質で覆った分子 (以下、「タンパク質分子」と記すこともある)を、基 板上に、高密度かつ所望位置に高精度(本発明におい て、「高精度」と記すときは、「所望位置に高精度」を 意味する)で、展開配置(すなわち、2次元的に配列・ 固定)する。

【0015】このタンパク質分子は、例えば図1に模式的に示すように、無機材料原子の芯1を内腔部に保持し、この周囲をタンパク質の殻2で覆った金属タンパク質複合体であって、馬、牛等の動物のひ臓や肝臓等の臓器から取り出したフェリチンや、内腔に各種の無機材料原子を内包したアポフェリチン等が好ましく使用できる。

【0017】Dpsタンパク質の場合は、図示は省略するが、芯1の直径は4nm程度、殻2は正四面体の12 量体で、12量体全体の外径は9nm程度である。

【0018】なお、本発明において、芯1の無機材料原子は、酸化鉄に限定されず、鉄、酸化鉄以外の鉄化合物、あるいはニッケル、コバルト、これらの酸化物や酸化物以外の化合物等であってもよい。

【0019】このタンパク質分子の2次元的な配列・固定は、例えば、特開平11-45990号公報に記載の方法で行われる。

【0020】具体的には、図2に示すように、タンパク質分子4を分散した緩衝液(溶液)(濃度40mM、pH5.3のリン酸パッファ溶液と、濃度40mMの塩化ナトリウム水溶液との等量混合溶液等)3の表面に、ポリペプチド膜5を張り、緩衝液3のpHを調節する(図2(A))。ポリペプチド膜5が正電荷を帯びているの

に対し、タンパク質分子4は負電荷を帯びているため、 時間の経過に伴ってタンパク質分子4がポリペプチド膜 5に付着し、タンパク質分子4の2次元結晶ができる (図2(B))。

【0021】このボリペプチド膜5上に基板6を載置し (浮かべ)て、ボリペプチド膜5を基板6に付着させる (図2(C))。この基板6を取り出せば、ボリペプチ ド膜5を介して、タンパク質分子4の2次元結晶が付着 した基板6を得ることができる(図2(D))。

【0022】あるいは、図3に示すように、タンパク質分子4を分散した溶液(純水、純水に塩化ナトリウム等の電解質物質を加えたもの等)3に基板6を入れ、この基板6を液面に垂直に徐々に引き上げると、基板6の両面に濡れ膜7が生じる。この濡れ膜7には、タンパク質分子4が2次元状に分散しているため、膜7が乾燥すれば、タンパク質分子4の2次元結晶が両面に付着した基板6を得ることができる。

【0023】また、図4に示すように、台8上に置いた基板6上に、垂直に白金ブレード9を立て、基板6とブレード9の間に、図2の場合と同様のタンパク質分子を分散した溶液3を表面張力でもたせ、ブレード9は固定し、台8すなわち基板6を一定速度で矢印方向に徐々に移動すると、基板6上に溶液3の薄膜7が生成する。この薄膜7には、タンパク質分子4が2次元状に分散しているため、膜7が乾燥すれば、タンパク質分子4の2次元結晶が一方の面に付着した基板6を得ることができる。

【0024】更には、図5(A)に示すように、図2の場合と同様のタンパク質分子4を分散した溶液3を注入した容器10内に基板6を、溶液3に対して垂直に(図示は省略するが、斜めでもよい)入れ、溶液3を容器10の上方からシリンジ(図示省略)等で一定速度で徐々に抜き出す(図示は省略するが、容器10の下方に孔を空けておき、この孔から重力等の作用により一定速度で徐々に抜き出してもよい)と、図5(B)に示すように、基板6の両面に濡れ膜7が生じる。この濡れ膜7には、図2の場合の濡れ膜7を同様に、タンパク質分子4が2次元状に分散しているため、膜7が乾燥すれば、タンパク質分子4の2次元結晶が両面に付着した基板6を得ることができる。

【0025】これら図2~5に示す方法において、タンパク質分子4の2次元結晶は、基板6の全面に形成してもよいし、特定の部分にのみ適宜のパターンで形成してもよく、後者の場合には、予め基板6表面に、タンパク質分子4が付着し易い領域と付着し難い領域(例えば、後述する処理方法により、疎水性領域と親水性領域)を作成しておいたり、基板6にタンパク質分子4を2次元状に付着させた後に、該分子4を適宜のパターンで除去する等の方法が採用される。

【0026】また、図6(A)~(D)に示すような、

吉村らにより開発された転写法 (Adv. Biophy s. Vol. 34, p99~107 (1987)参照) による方法であっても、タンパク質分子4の2次元結晶 膜を得ることができる。

【0027】 先ず、図6(A)において、特定の溶液 (濃度2%のシュークロース溶液) 3に、タンパク質分 子(酸化鉄を内包したアポフェリチン)4を、シリンジ 11等を用いて注入すると、タンパク質分子4は、図6 (B) に示すように、シュークロース溶液3上に浮上す

【0028】最初に気液界面に到達したタンパク質分子 4は、図6(C)に示すように、アモルファス膜12' を形成し、後から到達したタンパク質分子4は、該膜1 2′の下に付着し、図6(D)に示すように、該膜1 · 2′の下に2次元結晶12″を形成する。

【0029】このアモルファス膜12′と2次元結晶1 2" とからなる膜12の上に、図6 (D) に示すよう に、基板6を載置すれば、このタンパク質分子の膜12 は基板6側に転写される。

【0030】この膜12は、基板6を疎水性に処理して おくことで、簡単に基板6側に転写することができる。 【0031】基板6の疎水性処理は、例えば、シリコン 基板では、ヘキサメチルジシラザン (HMDS) ((C H₃)₃SiNHSi(CH₃)₃)等で処理したり、ガラ ス基板では、フッ化炭素の単分子膜で覆ったりする等し て行うことができる。

【0032】この転写法においても、タンパク質の2次 元結晶膜12は、基板6の全面に形成してもよいし、ま た条件を選定すれば、膜12は、疎水性領域にのみ転写 し、親水性領域には転写しないようにすることができる ため、予め基板6上に疎水性領域と親水性領域とを適宜 のパターンで形成して、膜12を適宜のパターンに作出 することができる。

【0033】本発明では、以上のようにして、タンパク 質分子を2次元結晶状態で基板上に展開配置した後、タ ンパク質部分を除去し、タンパク質分子の内腔部に保持 させた無機材料原子を、基板上に2次元的に出現させ

る。

【0034】このタンパク質部分の除去は、一般には、 熱処理によって行う。

【0035】例えば、窒素等の不活性ガス中、400~ 500℃で、適宜の時間 (例えば、1時間) 保持する と、タンパク質部分や図2の場合のポリペプチド膜が焼 失し、基板上には無機材料原子が2次元的に、高密度の ドット状で、残存する。

【0036】これを更に、水素等の還元ガス雰囲気中、 500~900℃で、適宜の時間保持し、無機材料原子 を還元してもよい。

【0037】本発明のカーボンナノチューブは、上記の ようにして、基板上に展開配置した無機材料原子 (本発 明において、「無機材料原子」と記すときは、その酸化 物や他の化合物を含む意味である)を種として、基板上 に直接、合成するものである。

【0038】この合成方法は、カーボンナノチューブが 合成できればどのような方法でもよいが、CVD法が好 ましく適用できる。

【0039】すなわち、無機材料原子を展開配置した基 板を密閉系内に置き、この密閉系内にカーボンナノチュ ープの原料となる有機化合物を導入し、基板温度を50 0~900℃にする。これにより、有機化合物が分解し てカーボン粒子が発生し、このカーボン粒子が無機材料 原子を種としてカーボンナノチューブを合成し、成長さ せる。

【0040】本発明におけるCVD法は、減圧下(例え ば、1Pa未満~10-6Pa程度)で行うこともでき

【0041】また、カーボン源としては、有機化合物で あれば、特に限定されないが、化1に示す芳香族ケトン 化合物や、オルトメチルジアゾールケトン、フタロシア ニン、その他の芳香族化合物、あるいは各種の脂肪族化 合物等が好ましく使用できる。

[0042]

【化1】

$$\bigcap_{R} \bigcap_{C=0}$$

ただし、Rはアルキル基

【0043】このCVD法は、例えば、図7に示すような装置を用いて行われる。

【0044】図7において、密閉チャンバ20内のヒータ21上に基板6をセットし、真空ポンプ22でチャンバ20内を排気し、減圧しつつ(あるいは、パイプ23から窒素やアルゴン等の不活性ガスをノズル24より導入しつつ)、ヒータ21で基板6を加熱する。

【0045】基板6の温度が安定した後、切り替えバルブ25を作動させて、カーボン源供給装置26から上記のような有機化合物の蒸気を、窒素やアルゴン等のキャリアガスに同伴させて密閉チャンバ20内に供給し、ノズル24により基板6上に導く。

【0046】この有機化合物の蒸気は、基板6上近傍に おいて分解し、カーボン粒子を発生させて、基板6上の 無機材料原子を種としてカーボンナノチューブを合成・ 成長させる。

【0047】上記のCVD法にて、無機材料原子を種としてカーボンナノチューブを合成・成長させた後、同じ密閉チャンバ内、あるいは該チャンバから取り出して適宜の加熱手段にて、窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気中、400~900℃で、1時間程度保持して、カーボンナノチューブのアニーリングを行えばよい。このアニーリングにより、種となる無機材料原子との密着性が良好となると共に、電気的導通性の向上を図ることができる。

【0048】以上説明した本発明におけるカーボンナノ チューブの合成・成長の状況を、順を追って、図8に、 模式的に示す。

【0049】先ず、図8(A)に示すように、基板6上に、高密度・高精度で、タンパク質分子4(2次元結晶)を、展開配置する。

【0050】次いで、この基板6を熱処理して、タンパク質分子4のタンパク質部分2を焼去し、図8(B)に示すように、該分子4の内腔部に保持されていた無機材料原子1を、基板6上に、高密度・高精度で、2次元的にドット状に残存させる。

【0051】この状態の基板6を密閉系内に置き、CV D法により、該系内に炭素蒸気を飛遊させると、基板6 上の無機材料原子1を種として、カーボンナノチューブ 13が合成・成長する。その成長方向は図8(C)に示 すように上方向の場合と図8(D)に示すように下方向 の場合がある。

【0052】これを適宜の加熱手段にてアニーリング処理して、本発明のカーボンナノチューブを得る。

【0053】なお、図8では、基板6の片面に、タンパク質分子4、無機材料原子1が付着して、カーボンナノチューブ13が合成・成長する態様を示したが、基板6の両面にこれら4、1が付着し、カーボンナノチューブ13が合成・成長するものであってもよい。

【0054】このように、本発明においては、基板6面

に展開配置される無機材料原子(6nm)が、所定の間隔(約12nm間隔)でドット状に高密度で2次元配列されてるため、この無機材料原子を種として合成、成長するカーボンナノチューブ13は、隣り合うカーボンナノチューブ同志が極く近接して合成・成長しているため、互いのカーボンナノチューブ13,13・・・の存在により、垂直方向に成長する特性が向上する。

【0055】一方、前述した、従来のカーボンナノチューブの固定・配列方法では、別途作製したカーボンナノチューブを配列・固定する際の種となる金属の配列が粗であるために、隣り合うカーボンナノチューブ同志が近接しておらず、従って本発明のような高密度に2次元的に成長する互いのカーボンナノチューブの存在による作用が生じることはなく、カーボンナノチューブが曲がる等して固定・配列される可能性が極めて高くなり、垂直配置の制御が困難となる。

【0056】なお、上述した本発明における垂直方向への成長特性の傾向は、タンパク質分子4としてDpsタンパク質を用いる場合、顕著となる。すなわち、Dpsタンパク質では、無機材料原子の大きさが4nm、間隔が9nmとなり、垂直に配向する傾向がより一層強くなるからである。

【0057】以上のように、本発明におけるカーボンナノチューブは、基板面に対して極めて良好に垂直配置しており、低電圧駆動の大電流電子線放出源として好ましく適用でき、例えば、フラットパネルディスプレイの電界放出型エミッタにおける冷陰極部材として好適に使用することができる。

【0058】基板の両面にカーボンナノチューブが合成 ・成長しているものの場合、電子線放出源として両面を 利用することもできるし、片面のみを利用してもよい。 【0059】

【実施例】実施例1

タンパク質分子4として、内腔部に酸化鉄1を保持しているアポフェリチンを使用し、基板6としてシリコン基板を2枚使用し、図5に示す態様で、2枚の基板6のそれぞれに、アポフェリチン(2次元結晶)4を、高密度・高精度で展開配置し、図8(A)に示す態様の基板6(但し、両面にアポフェリチン4が付着している)を2枚得た。

【0060】なお、アポフェリチン溶液3は、生理食塩水中に、馬のひ臓から採取したアポフェリチンを濃度100ng/mlで含むものを使用し、シリコン基板6はそれぞれ、表面を110℃で紫外線による活性オゾンで親水性化処理したものを使用した。

【0061】また、2枚の基板6は1つの容器10内に一定の間隔をあけてそれぞれセットし、図示省略のシリンジを用い、アポフェリチン溶液3の容器10からの抜出速度(液面低下速度)は0.1mm/分として、溶液3を抜き出した。

【0062】上記のようにして得た2枚の基板6を、窒素ガス雰囲気中、450℃で、1時間保持して熱処理し、タンパク質部分2を焼失させて、図8(B)に示すような酸化鉄1を2次元的に、高密度のドット状で、(両面に)展開配置している基板6を2枚得た。

【0063】この2枚の基板6の一方を更に、水素ガス雰囲気中、700℃で、1時間保持して還元処理し、基板6の両面に展開配置している酸化鉄を還元して、鉄とした。

【0064】上記2枚の基板6を、図7に示すCVD装置を用い、該装置内の密閉チャンバ20内のヒータ21上に、間隔を置いてそれぞれセットした。

【0065】次いで、チャンバ20内を真空ボンプ22で排気し、パイプ23からアルゴンガスをノズル24を介してチャンバ20内に導入して、チャンバ20内を1Paに保持しつつ、2枚の基板6をそれぞれ600℃に加熱した。

【0066】この後、切り替えバルブ25を切り替え、供給装置26からカーボン粒子源としてオルトメチルジアゾールケトンの蒸気をアルゴンガスに同伴させ、ノズル24を介してチャンバ20内に導入した。

【0067】チャンバ20内において、オルトメチルジアゾールケトンが分解してカーボン粒子が発生し、酸化鉄1を種として、図8(C)に示すように、2枚の基板6それぞれ(の両面)にカーボンナノチューブ13を合成・成長させた。

【0068】続いて、同じ密閉チャンバ20内で、60 0℃で1時間保持して、合成・成長したカーボンナノチューブ13のアニーリング処理を行い、本発明における カーボンナノチューブを得た。

【0069】上記のようにしてカーボンナノチューブ1 1を合成・成長させ、アニーリング処理した2枚の基板 6のそれぞれについて、電子放出テストを行った。

【0070】このテストの条件および方法は、カーボンナノチューブを陰極とし、対極に白金コートしたチップを用い、電界として10 V/μ m(= $10^6\sim10^7$ V/m)を加えた。

【0071】テストの結果は、2枚の基板とも、数mA $/cm^2$ のオーダーの電流密度を得ることができた。

[0072]

【発明の効果】以上のように、本発明のカーボンナノチューブでは、基板上に直接合成・成長させることができるばかりか、高密度・高精度での配列・固定および基板面への理想的な垂直配置が極めて容易である。

【0073】これに伴い、低電圧駆動大電流電子線放出 源としての良品質のカーボンナノチューブを、高い生産 効率で、製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 タンパク質分子の構成を模式的に示す図

【図2】タンパク質分子の2次元的な配列・固定方法の一例を、工程順に示す説明図であり、

- (A) はタンパク質分子の分散液表面にポリペプチド膜を張り該液のpHを調節する工程を示す図
- (B) はタンパク質分子がポリペプチド膜に付着してターンパク質分子の2次元結晶ができる工程を示す図
- (C)はポリペプチド膜上に基板を載置して該膜を基板に付着させる工程を示す図
- (D)はポリペプチド膜を介してタンパク質分子の2次 元結晶が付着した基板を取り出した状態を示す図

【図3】タンパク質分子の2次元的な配列・固定方法の他の例を示す説明図

【図4】タンパク質分子の2次元的な配列・固定方法の 更に他の例を示す説明図

【図5】タンパク質分子の2次元的な配列・固定方法の 更に他の例を示す説明図であって、

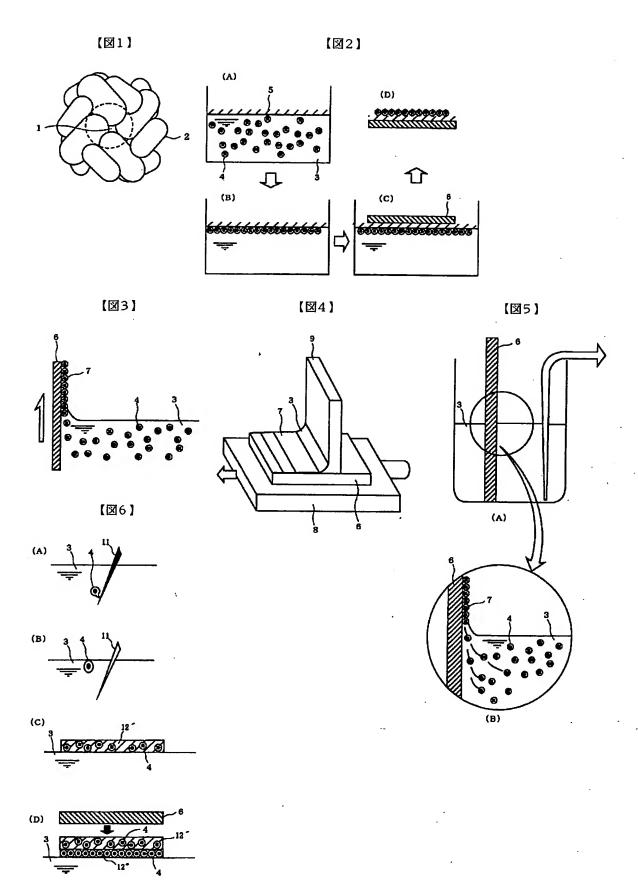
- (A) がその方法を示す図
- (B)がその方法で得られる濡れ膜を模式的に示す図

【図6】タンパク質分子の2次元的な配列・固定方法の 更に他の例を、順を追って示す説明図

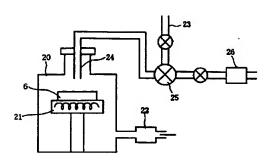
【図7】本発明におけるCVD法を実施する際に使用される装置を説明するための図

【図8】本発明のカーボンナノチューブの合成・成長方法の一例を、順を追って示す説明図であり、

- (A)が基板上にタンパク質分子を展開配置した状態を 模式的に示す図
- (B) がタンパク質分子のタンパク質部分を焼去し無機 材料原子粒子とした状態を模式的に示す図
- (C)が無機材料原子を種としてカーボンナノチューブ を剛性・成長させた状態を模式的に示す図 【符号の説明】
- 1 無機材料原子の芯
- 2 タンパク質の殼
- 3 タンパク質分子4を分散した緩衝液(溶液)
- 4 タンパク質分子
- 5 ポリペプチド膜
- 6 基板
- 7 濡れ膜
- 8 台
- 9 白金ブレード
- 10 容器
- 13 カーボンナノチューブ



【図7】



【図8】 ·

